

University of Groningen

Reactivity and immobilization of group IV single-center olefin polymerization catalysts

Novarino, Elena

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2010

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Novarino, E. (2010). *Reactivity and immobilization of group IV single-center olefin polymerization catalysts*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Polyolefinen, zoals polyethyleen en polypropyleen en hun co-polymeren vormen de grootste familie van synthetische polymeren vanwege hun uitstekende eigenschappen en lage productiekosten. De meerderheid van polyolefine productie is gebaseerd op slurry- of gasfaseprocessen, die doorgaans de traditionele heterogene Ziegler-Natta of Phillips katalysatoren gebruiken. Deze processen bouwen op vaste katalysator deeltjes die morfologisch uniforme deeltjes polymeer vormen en daardoor goede reactor interoperabiliteit bieden.

De ontwikkeling van één-centrum olefinepolymerisatiekatalysatoren begon toen Cp_2ZrCl_2 werd gecombineerd met een alkylaluminiumverbinding tot een katalysator die ethyleen polymeriseert. Echter, deze systemen waren van geen commercieel belang vanwege hun lage activiteit en de neiging te ontleden tot inactieve soorten. De grote doorbraak kwam in de jaren 1980 met de ontdekking van Sinn en Kaminsky dat sporen van water de productiviteit van zulke homogene systemen aanzienlijk kan verbeteren als gevolg van de vorming van methylalumoxane (MAO). Sindsdien zijn groep IV metallocenen het onderwerp geweest van intensief onderzoek in zowel universiteit als industrie, wat heeft geresulteerd in de ontwikkeling van een brede reeks van nieuwe complexen. Vergeleken met conventionele heterogene systemen zijn metallocenen goed gedefinieerde, één-centrum katalysatoren die een zeer uniform hars kunnen produceren met een smalle molecuulgewichtsverdeling en waarvan de polymeer microstructuur gecontroleerd kan worden. Niettemin moeten voor bestaande industriële slurry- en gasfaseprocessen, homogene katalysatoren worden geïmmobiliseerd op een vaste drager.

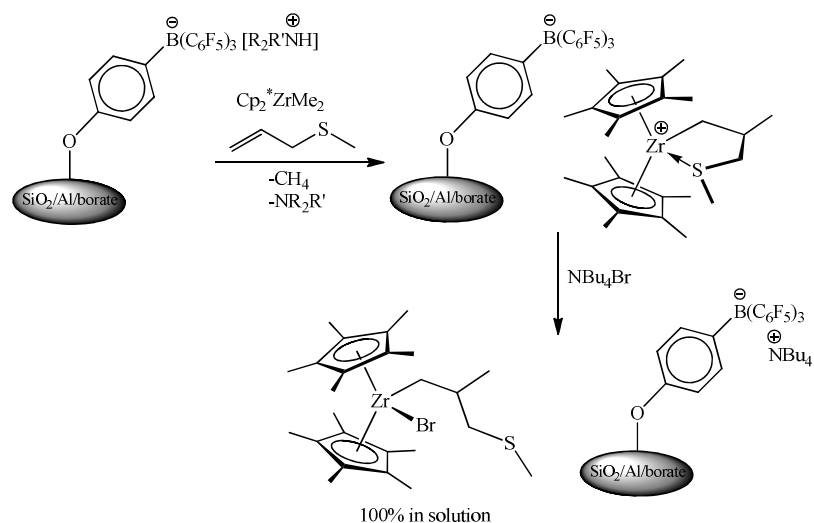
De belangrijkste doelstelling van het heterogenisatie proces is het combineren van de voordelen van homogene katalysatoren (één-centrum, hoge activiteit, polymeer microstructuur controle) met de eigenschappen van katalysator drager technologieën (goede morfologie, hoge dichtheid, verwaarloosbare reactor vervuiling).

De meest gebruikte methode om één-centrum katalysatoren te immobiliseren bestaat uit adsorptie van MAO op een silica-ondersteuning, gevolgd door reactie met een geschikte prekatalysator. Ondanks het succes van MAO in het genereren van zeer actieve polymerisatiekatalysatoren zijn grote nadelen (a) de hoge MAO : prekatalysator verhoudingen om een aanvaardbare polymerisatieactiviteit te bereiken (b) de slecht gedefinieerde structuur van MAO, die gedetailleerde karakterisering van de actieve soorten niet onmogelijk maakt. De ontdekking van fluoroaryl boor-gebaseerde activatoren heeft geleid tot katalysatoren die niet alleen volledig te karakteriseren zijn, maar ook activiteiten vertonen die vergelijkbaar zijn

met die van MAO ondanks dat er slechts een stoichiometrische hoeveelheid van de co-katalysator nodig is. Op zoek naar alternatieven voor vastedragersystemen gecombineerd met MAO, zijn er nieuwe geïmmobiliseerde katalysatoren ontwikkeld door boraat activatoren op een gemodificeerde silica te binden. Dit betekent een schoon immobilisatieproces, omdat alleen gasvormige producten worden gevormd. Ook zou karakterisering van de actieve soorten makkelijker moeten gaan ten opzichte van MAO-gebaseerde systemen. Hoewel verschillende katalysatoren zijn ontwikkeld, is weinig informatie beschikbaar over de aard, stabiliteit en reactiviteit van verbindingen die zijn gegenereerd op dragers. Het werk beschreven in dit proefschrift is gericht op de ontwikkeling van een methode om één-centrum olefinepolymerisatiekatalysatoren op een drager te kunnen kwantificeren en hun stabiliteit te onderzoeken met behulp van standaard-NMR-spectroscopie technieken. Om het effect van het immobilisatieproces op de vorming van de actieve plaatsen beter te kunnen bekijken, is een generatie van goed gedefinieerde dragers van groot belang.

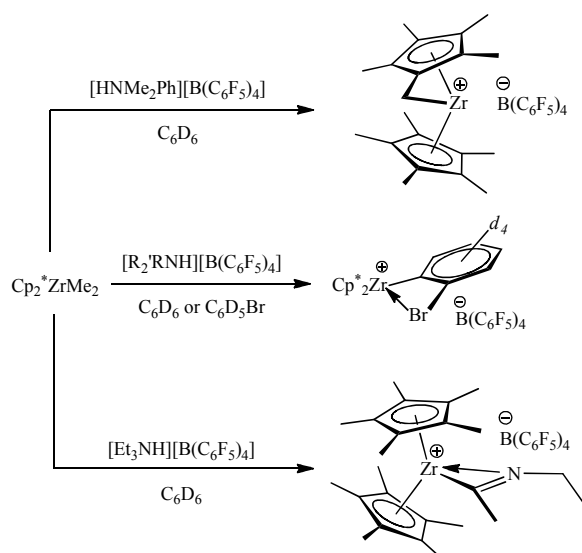
In **Hoofdstuk 2** wordt de reactiviteit van boorgebaseerde perfluoroaryl activatoren richting trialkylaluminium verbindingen gepresenteerd. Makkelijke afbraak van geperfluoreerde boraten $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en $[\text{Et}_3\text{NH}][p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ in de aanwezigheid van trimethyl aluminium (TMA) gebeurt via een opeenvolging van ligandredistributie processen tussen de B-en Al-centra, wat resulteert in de vorming van mengsels van alanen en boranen. Als triisobutylaluminium (TIBA) wordt gebruikt als zuiveringsagent voor het silica oppervlak, is selectieve reactie met de fenolische functionaliteit waargenomen, terwijl de reactiviteit van de NH-groep alleen toeneemt bij verhoogde temperaturen. Op basis van deze waarnemingen is een goed gedefinieerde silica drager met een specifieke dekking van Al-isobutyl functionaliteiten en trialkylaluminium zouten van geperfluoreerde boraten gesynthetiseerd die voldoende stabiliteit heeft om te worden gebruikt bij normale temperaturen voor olefinepolymerisatiekatalysatoren op een drager.

Hoofdstuk 3 beschrijft een nieuwe procedure om het effect van het immobilisatieproces op de aard en stabiliteit van kationische zirconocene katalysatoren te onderzoeken met behulp van Cp^*ZrMe_2 als model prekatalysator in combinatie met standaard-NMR-spectroscopie technieken. Deze procedure is gebaseerd op het gebruik van de olefinische afvang agent AMT (allylmethyl thioether) die de katalytisch actieve soorten $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}]^+$ opvangt via intramoleculaire insertie van de thioether functionaliteit. Dit resulteert in de kwantitatieve vorming van de vijf-ledige chelaat $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^+$. NMR karakterisering van de drager species wordt vergemakkelijkt door een snelle en kwantitatieve desorptie van de Zr geactiveerd species door toevoeging van het nucleofiel $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$.



Schema 1

In **Hoofdstuk 4** wordt de stabiliteit en reactiviteit van het zirconocene kation $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}]^+$ onderzocht. Dit lijkt strikt te moeten worden gerelateerd aan de aard van de ammonium-activator ($[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+$, $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$) en het oplosmiddel (C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, THF). Overwegende dat de kationogene species $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}]^+$ wordt gestabiliseerd door Lewis-base coördinatie, ontleedt deze verbinding snel in zwak coördinerende en niet-coördinerende oplosmiddelen via C-H binding activering processen naar verbindingen die inactief zijn voor insertie van het olefinische substraat (AMT).



Schema 2

Zoals degradatie processen voorkomen kunnen worden door stabilisatie van het “naakte kation” met AMT, geeft toevoeging van olefinisch substraat, gevolgd door een reactie met een nucleofiel op verschillende tijdstippen, ons de mogelijkheid om de tijdsafhankelijkheid van de transformaties van de katalysator op de drager te kwantificeren.

Hoewel de geactiveerde katalysator $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}]^+$ kan worden gestabiliseerd door intramoleculaire coördinatie van de thio-groep, is de daaruit voortvloeiende 5-ledige chelaat onvoldoende reactief met etheen.

In **Hoofdstuk 5** wordt een alternatieve katalysator/substraat combinatie, die een goed compromis biedt tussen reactiviteit onder reactor voorwaarden en thermische stabiliteit, onderzocht. De sterkte van de intramoleculaire interactie is verzwakt door het verhogen van de lengte van het tussenstuk tussen de olefinische en Lewis base groepen. Zo leidt het gebruik van 3-butenyl thioether (BMT) tot de vorming van een 6-ledig chelaat $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CHMe}(\text{CH}_2)_2\text{SMe})]^+$ dat gemakkelijk kan worden geopend door ethyleen op iets hogere temperaturen (80°C). Dit is aangetoond met ethyleen homopolymerisatie resultaten. De veelzijdigheid van onze methode wordt geïllustreerd door de uitbreiding van onze studies met de meer commercieel relevante C_2 symmetrische *ansa*-zirconocene $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2]\text{ZrMe}_2$. Hoewel intramoleculaire coördinatie van de thioether functionaliteit kwantitatief is, lijkt het *ansa*-zirconocene kation stabiel te zijn wanneer zij wordt gegenereerd in de afwezigheid van olefinische substraat. Een beschermend middel als BMT lijkt hierdoor niet noodzakelijk.

Hoofdstuk 6 breidt onze aanpak verder uit naar halve sandwich titanium complexen $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{TiMe}_3$ en $\text{Cp}[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{CHN})_2\text{C=N}]\text{TiMe}_2$. De silica gedragen boraat activator $\text{SiO}_2/\text{TIBA}/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{HOC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ is ook geschikt voor de immobilisatie van titanium katalysator precursoren. Dit resulteert in de kwantitatieve vorming van overeenkomstige geactiveerde soorten, zoals bepaald met behulp van NMR spectroscopie.